Caracterización eléctrica de películas delgadas de WO_3 depositadas por sputtering no reactivo

Riech I.[1], Acosta M.[1], Flores-Cuevas E.[2], Rejón-Moo V.[3]

Fecha de recepción: 18 de enero de 2011 – Fecha de aprobación: 6 de mayo de 2012

RESUMEN
Se depositaron películas delgadas de trióxido de tungsteno sobre vidrio por la técnica de erosión catódica, variando la presión de trabajo, P_{Ar}, desde 20 hasta 80 mTorr. La morfología superficial de las películas preparadas resultó ser muy similar independientemente de la presión de trabajo utilizada. La resistividad eléctrica fue investigada en función de la temperatura en el rango de 300 – 675 K. La película delgada depositada a 20 mTorr mostró un valor de resistividad menor que las otras películas como consecuencia de diferencias en el transporte de las especies en el gas de fondo. Las energías de activación para la conducción se encontraron que dependen de P_{Ar}. Nosotros interpretamos estos resultados por la formación de vacancias de oxígeno, cuya concentración depende de la presión de trabajo, aunque no se introdujo oxígeno intencionalmente en el sistema de crecimiento.

Palabras clave: trióxido de tungsteno, resistividad eléctrica, erosión catódica

Electrical characterization of WO_3 thin films deposited by non-reactive sputtering

ABSTRACT
Tungsten oxide thin films were deposited by non-reactive rf sputtering technique varying working gas pressure, P_{Ar}, from 20 to 80 mTorr on glass substrate. The surface morphology of the prepared films is very similar irrespective of used working pressure. The electrical resistivity has been investigated as a function of temperature in the range of 300 – 675 K. Film deposited at 20 mTorr showed lower resistivity value than other films, as a consequence of difference in the transport of sputtered species in the background gas. The activation energies for conduction were found to depend on P_{Ar}. We have interpreted this result by the formation of oxygen vacancies, which concentrations change with working pressure, although the oxygen was not intentionally introduced in the growth system.

Keywords: tungsten trioxide, electrical resistivity, sputtering

---

[1] Laboratorio de Ciencias de Materiales. FIUADY. Correo electrónico: ines.riech@uady.mx.
[2] Tesista de Licenciatura en Ingeniería Física. FIUADY.
[3] Departamento de Física, CINVESTAV, Unidad Mérida.
Nota: El período de discusión está abierto hasta el 1° de noviembre de 2012. Este artículo de investigación es parte **Ingeniería–Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán**. Vol. 16, No. 1, 2012, ISSN 1665-529X.

INTRODUCCIÓN

El WO_3 es un óxido metálico semiconductor de gap indirecto con una energía de banda prohibida de 3.15 eV, valor que puede variar en dependencia de las condiciones de crecimiento. Tiene una estructura cristalina formada por octaedros unidos en sus esquinas y su estequiometría es responsable de muchas de las propiedades del material. Presenta al menos cinco modificaciones en sus fases cristalográficas, las cuales dependen de la temperatura, siendo la fase monoclínica la más estable a temperatura ambiente (Garg *et al.*, 2000). Existen diferentes métodos de obtención de las películas como depósito químico, sol-gel, erosión catódica (sputtering), rocío pirolítico, etc. Cada una de ellas presenta diferencias en cuanto a calidad de las películas y costo de producción, factores que han de tomarse en cuanto dependiendo de la aplicación.

Entre las aplicaciones más conocidas se encuentran los dispositivos electrocrómicos cuyo funcionamiento se debe a la habilidad que presenta el WO_3 de cambiar reversiblemente sus propiedades ópticas (Granqvist, 1995). Otra aplicación que ha recibido mucha atención en los últimos años es como electrodo en la producción no asistida de hidrógeno, a partir del agua. En este caso a pesar de los buenos resultados obtenidos (Haldford et al., 2011) el WO_3 no es el material ideal por su amplio valor de energía del gap. Se han hecho esfuerzos por disminuir este valor en aras de mejorar la absorción del rango visible del espectro solar para lo cual se puede optar por uno de estos dos caminos: dopando el material o insertando vacancias de oxígeno, las cuales favorecen el desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda de conducción con el consecuente desplazamiento del borde de absorción a menores valores de energía. El método de dopar el material presenta algunas limitaciones, de ahí la importancia de lograr una ruta que no involucre dopamiento.

Por último, la aplicación como sensor de gases contaminantes tales como NO_x, H_2S, NH_3, etc., ha sido ampliamente reportada (Sberveglieri 1995, Wang *et al.*, 2000). Las películas delgadas de WO_3 al adsorber especies gaseosas de la atmósfera, varían su resistividad, parámetro externo a medir al ser detectadas las moléculas de gas.

Entre los diferentes métodos de obtención de películas delgadas, el de sputtering presenta algunas ventajas sobre los demás por ser un método altamente controlable y escalable para para producción industrial. Los estudios de resistividad en películas de WO_3 crecidas por sputtering, reportados previamente consisten en muestras depositadas por sputtering reactivo en atmósferas compuestas por una mezcla de Ar y O_2, donde se controla la cantidad de O_2 en la cámara de crecimiento y con esto se logra variar las propiedades del material (Gillet *et al.*, 2003). En estos casos la resistividad depende de la cantidad de oxígeno introducido en la cámara. En el presente trabajo se plantea el estudio de la conductividad eléctrica de películas delgadas de WO_3 obtenidas por la técnica de rf sputtering no reactivo. El parámetro de crecimiento que se varió para la obtención de las películas fue la presión de argón, P_{Ar} en la cámara de depósito. Se estudió fundamentalmente la influencia de este parámetro en la conductividad eléctrica del material y se obtuvieron las energías de activación correspondientes a los mecanismos de conducción.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las películas de WO_3 fueron crecidas sobre vidrio Corning 2947, empleando un sistema de sputtering INTERCOVAMEX-V3. Dicho sistema está equipado con un cañón con magnetrón de la marca Lesker´s Torus, conectado a una fuente de radiofrecuencia Advanced Energy de 600 W de potencia. Todas las películas fueron crecidas a temperatura ambiente, en una configuración del sustrato enfrente del blanco manteniendo éste a una distancia de 2.5 cm. La potencia de RF empleada fue de 100 W y el tiempo de crecimiento de 10 minutos en todos los casos. La presión base en la cámara de crecimiento fue del orden de 10^{-5} Torr empleando una bomba turbomolecular marca Alcatel. Para los crecimientos se utilizó un blanco cerámico de WO_3 de la marca Kurt J. Lesker Company con una pureza de 99.99 % y un diámetro de 2 pulgadas. El proceso de crecimiento fue realizado en una atmósfera gaseosa compuesta únicamente de argón (marca Praxair Inc., con una pureza de 99.999%).

La caracterización eléctrica se realizó por el método de cuatro puntas. Las mediciones de resistividad se realizaron en un ambiente a presión de vacío mecánico del orden de 10^{-3} Torr y variando la temperatura de forma controlada. El sistema experimental consistió en un tubo de vidrio en cuyo interior se colocó un portaobjetos de grafito el cual tiene acopladas 2 puntas de cobre para realizar las mediciones. La temperatura se varía utilizando dos lámparas halógenas que funcionan como fuente de calor y el monitoreo de la temperatura a la salida del sistema se realiza utilizando sensores de temperatura tipo “k”. El sistema se complementa con un controlador de temperatura marca Omega modelo CN7800/CN7800, un electrómetro marca Keithley 619 y un Agilent Data Acquisition/SwitchUnit 34970.La temperatura del sistema es registrada y enviada en tiempo real al controlador de temperatura,

que previamente programado, regula la variación de la temperatura en ciclos desde 300 hasta 625 K y viceversa.

Para el estudio de la morfología de las películas se empleó un microscopio de fuerza atómica (AFM) de la marca Nanosurf. El AFM cuenta con un cantiléver de silicio de 450 µm de largo por 50 µm de ancho. El barrido máximo es de 60-80 µm en el plano XY y de 20 µm en el eje Z, siendo la resolución máxima en el plano XY de 2 nm. Los valores de rugosidad media (Sa) fueron obtenidos utilizando el software Easy-Scan AFM, empleando la siguiente ecuación:

$$S_a = \frac{1}{MN}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left|z(x_k, y_l)\right|$$

La expresión anterior indica que se suma la altura de cada punto del plano X-Y barrido z(xk,xl) y se divide entre el número total de puntos M y N.El espesor de las películas se determinó empleando un perfilómetro marca Veeco modelo Dektak 8 Stylus Profiler.

El estudio realizado por difracción de Rayos X, reveló que las películas delgadas obtenidas son amorfas. En la Tabla I, se muestran los espesores de cada una, los cuales tienden a decrecer a medida que aumenta la presión de Ar en la cámara de crecimiento, de acuerdo con lo reportado en Acosta *et al.*, (2009).

Resultados y Discusión

Tabla 1. Parámetros de crecimiento, espesores y rugosidades para las películas de WO_3 crecidas en una atmósfera de argón.

P_{Ar} (mTorr)	Espesor (µm)	Rugosidad (Å)
20	0.46	3
40	0.38	8
60	0.34	6
80	0.12	-

En la Figura 1 se muestran las imágenes correspondientes a las vistas en dos y tres dimensiones, obtenidas tras un estudio por Microscopia de Fuerza Atómica para las películas delgadas crecidas a 20, 40 y 60 mTorr. Las variaciones de rugosidad son del orden de los Å de una muestra a otra, por lo que podemos considerar que la presión de trabajo durante el crecimiento de las películas no influye significativamente en la morfología de las mismas. Los valores de rugosidad promedio se muestran en la Tabla 1.

La evolución de la resistividad eléctrica en dependencia de la temperatura se muestra en la Figura 2 para una película típica durante dos ciclos de medición. Cada ciclo consiste en aumentar la temperatura hasta 675 K partiendo de la temperatura ambiente (curva de calentamiento) y luego enfriar hasta alcanzar la temperatura de partida (curva de enfriamiento). La resistividad es muy alta a temperatura ambiente y decrece rápidamente a medida que aumenta la temperatura, comportamiento característico de muestras semiconductoras. En la Figura 2 se observa que en el primer ciclo de medición los valores de resistividad en la curva de calentamiento son mayores que para la curva de enfriamiento. Esta notable diferencia en el primer ciclo de medición se atribuye a inestabilidades de la muestra causada por la liberación de agua de la muestra al ser sometida al aumento de temperatura (Akbulut *et al.*, 1966). Por otra parte, tomando en cuenta que el ciclo de temperatura constituye un tratamiento térmico para las muestras, sabemos que también ocurre un cambio estructural del material después de realizar la primera medición. Esto se sustenta por trabajos anteriores, donde hemos reportado que las películas delgadas de WO_3 recristalizan para temperaturas mayores que 350 °C, apareciendo picos de difracción que se atribuyen a una combinación de las fases hexagonal y monoclínica del WO_3 (Acosta *et al.*, 2009).

Debemos destacar que se realizaron estudios de morfología por medio de AFM después de los ciclos de calentamiento, con el fin de confirmar si el tamaño de grano de las películas cambiaba después del

tratamiento térmico. Los resultados arrojaron imágenes con características similares a las mostradas en la Figura 1.

La histéresis que aparece en el primer ciclo de medición, ver Figura 2, disminuye apreciablemente en el segundo ciclo cuando la muestra es más estable (línea roja). En lo adelante los valores reportados en este trabajo corresponderán a mediciones de este segundo ciclo.

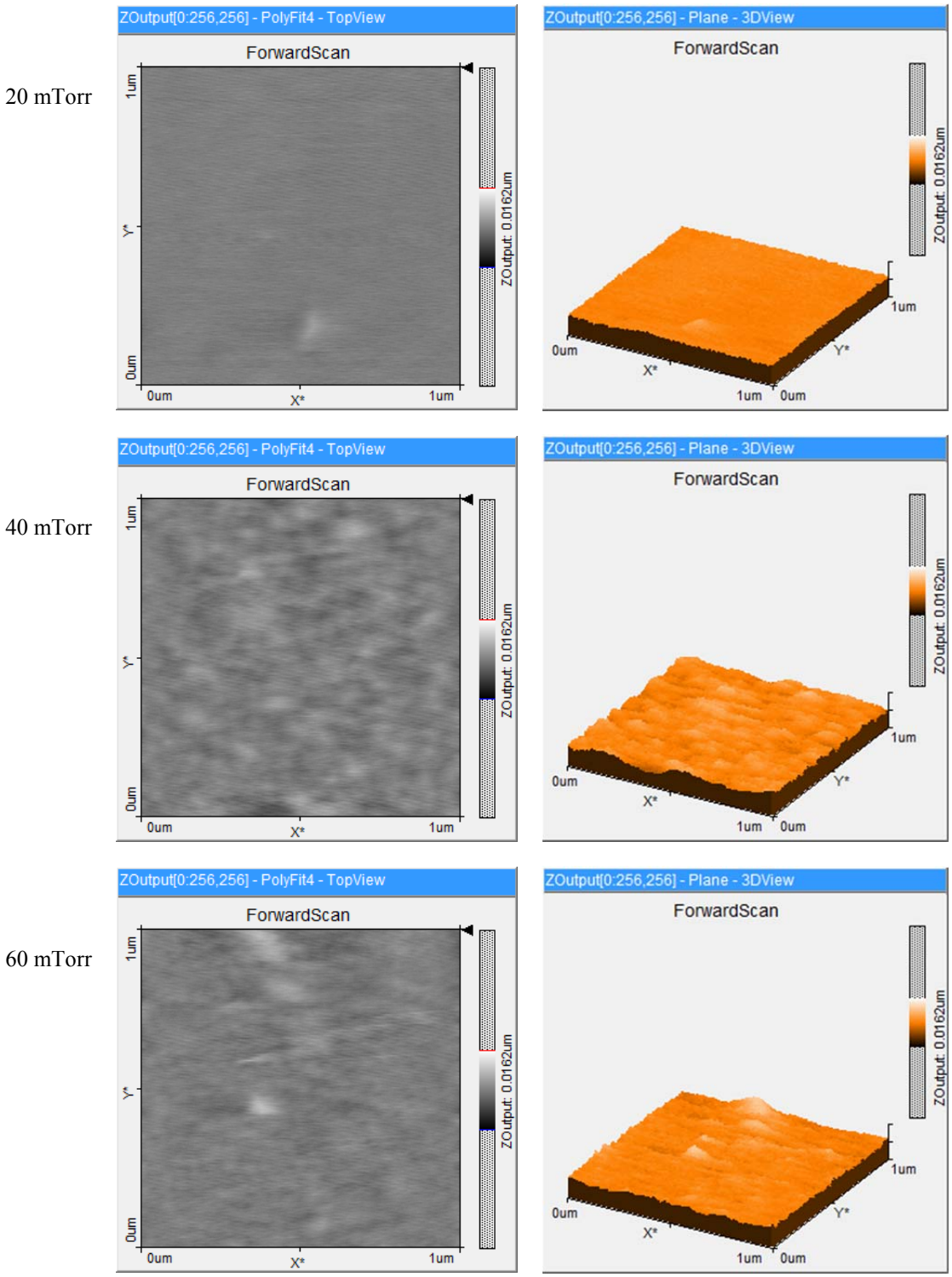

Figura 1. Imágenes 2D y 3D de AFM para las muestra crecidas con P_{Ar} de 20, 40 y 60 mTorr.

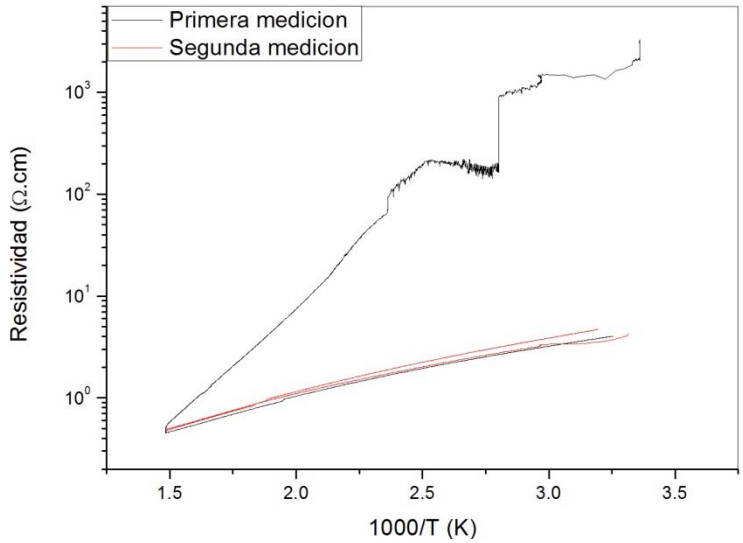

Figura 2. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para una muestra típica durante dos ciclos de medición.

En la Tabla 2, se muestran los valores de resistividad para cada muestra medidos a temperatura ambiente y 675 K, obtenidos a partir de estas mediciones.

Tabla 2. Valores de resistividad a 300 y 675 K para muestras crecidas a diferentes presiones de argón.

Presión de Argón (mTorr)	Resistividad, 300 K (Ω cm)	Resistividad, 625 K (Ω cm)
20	1.83×10^{0}	2.32×10^{-1}
40	7.49×10^{1}	2.00×10^{0}
60	6.85×10^{1}	1.99×10^{0}
80	1.17×10^{2}	1.54×10^{0}

Es importante destacar que en la literatura ha sido reportado que la conductividad eléctrica de las películas delgadas de WO_3 está determinada por su morfología, habiéndose encontrado que las fronteras de grano es un factor de dispersión importante para la conductividad, ya que estas forman centros de atrapamiento para los portadores libres (Gillet *et al.*, 2005). Cuando el tamaño de grano aumenta la densidad de estas trampas disminuye y se incrementa la concentración y movilidad de los portadores. En nuestro caso, la resistividad varia en dos órdenes de magnitud cuando se varía la presión de Ar de 20 a 80 mTorr, sin embargo esta diferencia en los valores no puede ser atribuida a la diferencia en la morfología ya que en nuestras muestras, aun cuando se crecieron bajo condiciones diferentes presentan rugosidades similares. En nuestro experimento a medida que se aumenta la presión de trabajo en la cámara de crecimiento la resistividad aumenta, esto como veremos más adelante lo atribuimos a las vacancias de oxígeno que se forman al crecer la muestra.

En la Figura 3 se observa el comportamiento de todas las muestras durante las rampas de calentamiento y enfriamiento. La película delgada crecida a 20 mTorr presenta un comportamiento diferente a las demás en cuanto a sus valores de resistividad. Este fenómeno está en concordancia con los resultados reportados en trabajos anteriores (Acosta *et al.*, 2009, Riech *et al.*, 2010), donde se demuestra que a bajas presiones de trabajo se genera mayor cantidad de vacancias de oxígeno en las películas delgadas debido a la cinética de crecimiento en el sistema de sputtering. Estas vacancias de oxígeno generan niveles dentro de la banda prohibida del material que a su vez contribuyen con los mecanismos de conducción eléctrica.

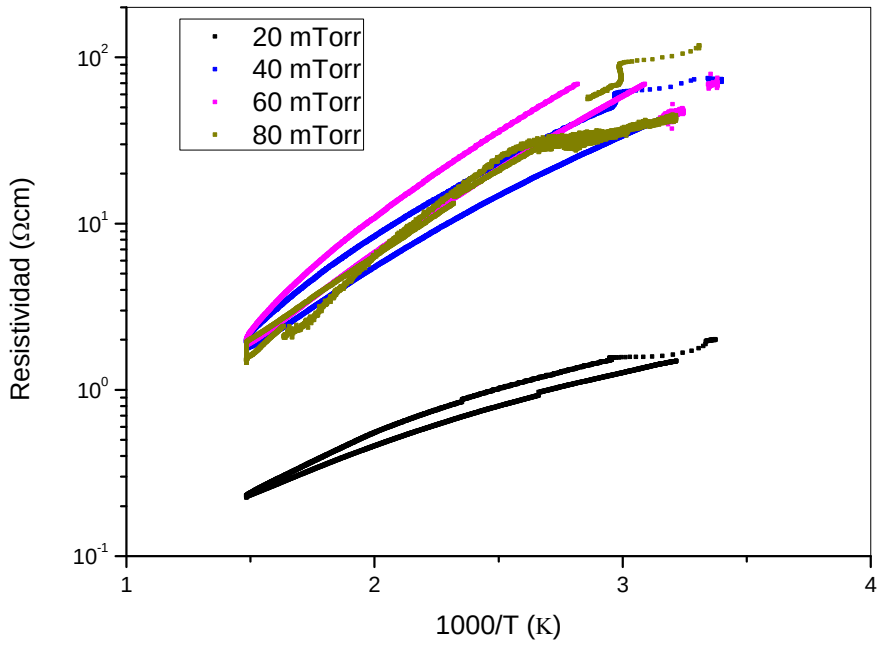

Figura 3. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para muestras crecidas con presión de argón en el rango de 20 a 80 mTorr.

Este comportamiento se puede observar con más claridad en la Fig. 4 donde se grafican los valores de resistividad en función de la presión de Ar a 300 K y 675 K, temperaturas inicial y final de los ciclos de medición, respectivamente. Las muestras crecidas a 40, 60 y 80 mTorr presentan valores similares, sugiriendo que la cinética de crecimiento, responsable de las propiedades del material es similar a partir de los 40 mTorr.

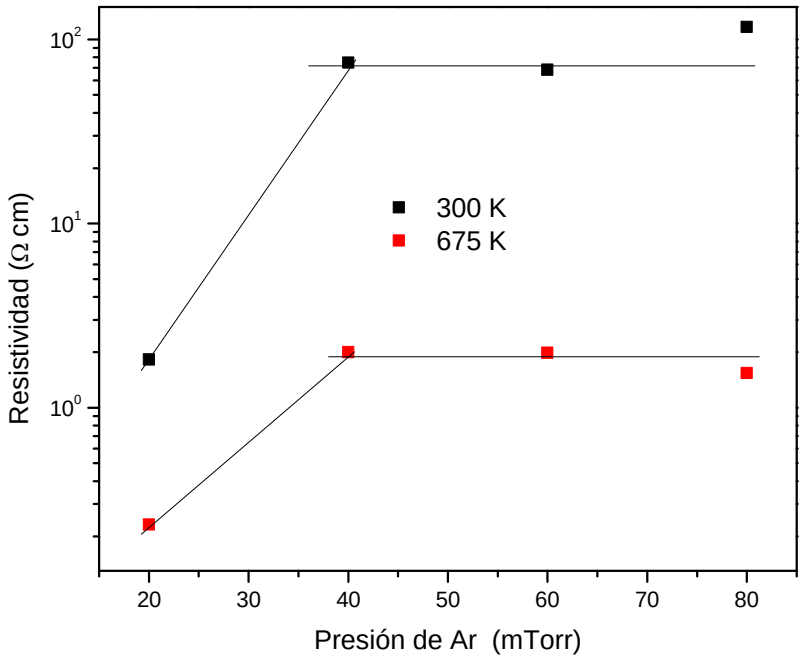

Figura 4. Resistividad eléctrica a 300 y 675 K para muestras crecidas con presión de argón en el rango de 20 a 80 mTorr.

Los valores de las energías de activación para las muestras de WO_3 fueron calculados a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (1)$$

donde: $\sigma=1/\rho$ es la conductividad eléctrica, E_a es la energía de activación, T la temperatura y k la constante de Boltzman.

Se encontró que las energías de activación dependen de la presión de Ar en la cámara de depósito tal y como se resume en la Tabla 3. Al igual que lo observado para los valores de resistividad, la muestra crecida a 20 mTorr presenta un valor mucho menor que las restantes. Para este cálculo, los rangos de temperatura están determinados por los segmentos de recta que se ajustan a las diferentes pendientes una vez que se grafica la ecuación 1 en escala logarítmica. En nuestro caso se encontraron dos pendientes para cada muestra. Los valores reportados en la Tabla 3 corresponden a la primera pendiente donde se observa que para bajas presiones de Ar las energías de activación son menores.

Tabla 3. Valores de energías de activación para muestras crecidas a diferentes con presión de Ar de 20 a 80 mTorr.

P_{Ar} mTorr	Energía de Activación eV	Rango de temperatura K
20	0.03	296-442
40	0.16	338-533
60	0.19	364-491
80	0.24	354-477

Los valores de energías de activación reportados para WO_3 dependiendo del método de preparación de la muestra varían desde 1.8 eV hasta valores muy cercanos a cero (LeBihan *et al.*, 1969, Gillet *et al.*, 2003; Aguir *et al.*, 2002). En el caso de óxidos semiconductores, el principal mecanismo de conducción eléctrica son las vacancias de oxígeno, las cuales influyen en la no estequiometría de las muestras. Un factor que ha quedado establecido experimentalmente es que la energía de activación para la conducción eléctrica disminuye con la presión parcial de oxígeno en aquellos casos donde las muestras han sido depositadas por sputtering reactivo (Gillet *et al.*, 2003).

Analizando nuestros resultados se observa que la energía de activación de las películas delgadas de WO_3 disminuye con la disminución de la presión de Ar en la cámara de crecimiento. Asumiendo que las vacancias de oxígeno crean niveles donores dentro del gap y que los electrones libres son generados a partir de la excitación térmica (Gillet *et al.*, 2003), entonces en nuestro caso se observa que este nivel es rasante para la muestra crecida a 20 mTorr y se hace más profundo para las muestras crecidas con P_{Ar} mayor. Este hecho se explica basándonos en un modelo en el cual a medida que aumenta la densidad de vacancias, este nivel se engrosa y forma una "banda", de manera que la energía E_a necesaria para la conducción en este caso se hace menor.

Es importante aclarar que en nuestro caso, aun cuando no se introduce intencionalmente oxígeno en la cámara, la variación de la presión de Ar en la cámara genera cambios en el transporte de las especies presentes durante el depósito tal y como se reportó en Acosta *et al.*, (2009). Para bajas presiones los átomos de oxígeno, más ligeros que los de W, sufren mayor dispersión obteniéndose películas deficientes en oxígeno (menor resistividad y menor energía de activación). En consecuencia las vacancias de oxígeno, responsables de la conductividad eléctrica están presentes en mayor cantidad y las muestras son más conductoras. A partir de 40 mTorr, este régimen cambia y las muestras tienden a ser más estequiométricas y en consecuencia menos conductoras.

La segunda energía de activación, encontrada a mayores temperaturas, resultó ser mayor que la primera con valores aproximados de 0.6 eV. Los casos reportados en la literatura señalan que este segundo mecanismo de conducción aparece para muestras crecidas con bajas concentraciones de oxígeno, sin embargo en nuestro caso aparece en todas las muestras, con la particularidad que para

aquellas que tienen mayores vacancias de oxígeno (depositadas a menores presiones de Ar) la temperatura a la cual aparece el mecanismo es ligeramente menor. Este segundo mecanismo de conducción se ha atribuido al tungsteno localizado en los intersticios de la red del WO_3 (Bonnet *et al.*, 1981). Sin embargo, en nuestro caso se necesitan otros experimentos para verificar esta hipótesis.

CONCLUSIONES

Los experimentos desarrollados sobre las películas delgadas de WO_3 demostraron que la morfología de las películas no depende de la presión de Ar durante el depósito. Sin embargo, la resistividad eléctrica varía en dos órdenes de magnitud cuando cambia la presión de trabajo. Debido a que el tamaño de grano, el cual está asociado a la morfología permanece casi invariante, proponemos que en nuestro caso la variación en los valores de conductividad se debe fundamentalmente a diferentes concentraciones de vacancias de oxígeno en las películas, siendo esta mayor para la película crecida a 20 mTorr. Los valores de energías de activación obtenidos para las películas aumentan con la presión de Ar a la que estas fueron depositadas, lo cual se explica basándonos en un modelo de "banda de defectos"

REFERENCIAS

Acosta M., Gonzalez D., Riech I. (2009). *Thin Solid Films 517.* 5442.

Akbulut M., Sack N.J., Madey T.E. (1966). *Surface Science 351.* 209.

Bonnet J.P., Marucco J.F., Onillon M., Hagenmuller P. (1981). *Journal of Solid State Chemistry 40*. 270.

Garg A., Leake J.A., Barber Z.H. (2000). *Journal of Physics D: Applied Physics 33*. 1048.

Gillet M., Aguir K., Bendahan M., Mennini P. (2005). *Thin Solid Films 484*. 358.

Gillet M., C. Lemire, E. Gillet, K. (2003). *Aguir, Surface Science 532/535*. 519.

Granqvist C.G. (1995). *Handbook of inorganic electrochromic materials, Elsevier Science, Amsterdam*.

Haldford C.K., Boehm R.F. (2011). *Experimental Thermal and Fluid Science, 35*. 180.

LeBihan R., Vacherand C., Composes C., Miner. Monocrist. 2 (1969) 147.

Riech I., Acosta M.,Peña J.L. Bartolo-Perez P. (2010). *J of Vacuum Science and Technology A 28.* 329.

Sberveglieri G. (1995). *Recent Developments in Semiconducting Thin Film Gas Sensors (ESS '94)*. World Scientific, Singapore.

Wang X., Miura N., Yamazoe N. (2000). *Sensors and Actuators B 66*. 74.

Este documento debe citarse como: Riech I., Acosta M, Flores-Cuevas E, Rejón-Moo V. (2012). **Caracterización eléctrica de películas delgadas de WO_3 depositadas por sputtering no reactivo**. Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY, 16-1, pp 43-50, ISSN 1665-529-X.